



TITLE:

Screw-sense Control of Helical
Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s for Chirality-
switchable Asymmetric Catalysts and
Luminescent Materials(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nishikawa, Tsuyoshi

CITATION:

Nishikawa, Tsuyoshi. Screw-sense Control of Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s for Chirality-switchable Asymmetric Catalysts and Luminescent Materials. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20412>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-03-22に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	西川 剛
論文題目	Screw-sense Control of Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s for Chirality-switchable Asymmetric Catalysts and Luminescent Materials (ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)のらせん不斉制御に基づいたキラリティスイッチング型不斉触媒と発光材料)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文はポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (以下 PQX と略する)の主鎖らせん不斉精密制御に基づいたキラリティスイッチ型高分子不斉触媒と外部刺激応答型発光材料の開発に関して述べたものであり、序論と6章から構成されている。第1章から第3章では PQX のらせん不斉を精密に制御する新たな手法の開発について述べているほか、高度に制御された不斉らせん構造を利用する高分子不斉触媒の開発を行っている。第4章では溶媒に依存した PQX のらせん反転に基づくスイッチ型発光材料の開発について述べている。第5章と第6章では PQX 主鎖の不斉らせん構造を基本骨格とする円偏光発光材料の創製について述べている。PQX の側鎖構造や重合方法を検討することにより、PQX の主鎖らせん不斉を高い選択性で制御することに成功し、高選択的に両方の光学異性体を作り分けることが可能な高分子不斉触媒の開発につながった。また、蛍光団を導入した PQX が目視による主鎖らせん不斉の簡易スクリーニングに利用可能であることを明らかにするとともに、PQX の溶媒依存性らせん反転を利用することで、円偏光キラリティのスイッチングが可能な円偏光発光材料の開発に成功した。以下に各章の概要を記述する。</p> <p>序論では、高分子のらせん構造を利用したキラル機能開拓の背景と現状、並びに本研究の概要について述べている。</p> <p>第1章では、アルカン溶媒の分子形状に依存した PQX のらせん反転現象とそれを利用したキラリティスイッチ型高分子不斉触媒の開発について報告している。側鎖に(S)-3-オクチルオキシメチル基を有する PQX では、直鎖アルカン類を溶媒として用いた場合には左巻き構造が、環状または分枝アルカン類を用いた場合には右巻き構造が誘起された。このらせん誘起は重合度の増加に伴ってより顕著となり、重合度 300 以上では、<i>n</i>-オクタン（左巻き誘起）とシクロオクタン（右巻き誘起）の間で完全ならせん反転を示した。この現象に基づき、(S)-3-オクチルオキシメチル基とジフェニルホスフィノ基を導入した PQX ランダム共重合体を合成し、パラジウム触媒によるスチレンの不斉ヒドロシリル化反応に用いたところ、反応に用いるアルカン溶媒を変えることで両方の光学異性体を、いずれも 90% ee を超える高い選択性で作り分けることに成功している。</p> <p>第2章では、キラルな(S)-3-オクチルオキシメチル基とアキラルな <i>n</i>-ブトキシ基を有するモノマーの共重合によって得られる PQX におけるらせん構造誘起の詳細について検討している。これら2つのモノマーをランダム共重合させて得た PQX コポリマーはキラルモノマーの共重合比が小さい領域では右巻き、高い領域では左巻きのらせん構造をとる、二方向性のらせん誘起挙動を示した。この現象は、隣接するモノマーユニットの種類に依存してキラルユニットによるらせん誘起方向が変化するというモデルで説明することができる。また、キラルモノマー含量の小さい領域において、同じ共重合比を有するランダム共重合体とブロック共重合体が逆のらせんキラリティを有していることを明らかにした。この現象を利用し、キラルユニット、アキラルユニットに加え、配位性ユニットを同じ比率で含むブロック共重合体とランダム共重合体を高分子配位子として用いると、β-メチルスチレンのヒドロシリル化において、逆の絶対配置を有するエナンチオマーをいずれも 94% ee で得られることを示した。</p> <p>第3章では、キラル側鎖とアキラル側鎖を有する PQX 共重合体の溶媒依存性らせん反転に基づいた高分子不斉触媒の開発について述べている。(S)-3-オクチルオキシメチル基と <i>n</i>-プロポキシメチル基を有する PQX ランダムコポリマーはベンゼン中では左巻き構造を、ベンゾトリフルオリド中では</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	西川 剛
<p>右巻き構造を示した。キラルモノマーとアキラルモノマーの共重合比の与える影響について検討したところ、ベンゼン中ではいずれの共重合比においても左巻き構造を誘起したのに対して、ベンゾトリフルオリド中では共重合比に依存してらせん方向が反転する二方向性のらせん誘起挙動を示した。この現象を利用して、反応に用いる芳香族溶媒を変えることで両方の光学異性体を高選択的に作り分けることが可能な高分子不斉触媒の開発に成功した。</p> <p>第4章では、側鎖にピレン構造を有する PQX が、溶媒に依存した蛍光特性変化を示すことを明らかにし、不斉らせん構造の溶媒依存性に関する簡便なスクリーニング法への応用について述べている。キラル側鎖の先端にピレン部位を導入した PQX はクロロホルム中で左巻き構造を取り、ピレン部位に由来する強いエキシマー発光を示した。一方、1,1,1-トリクロロエタン中では、PQX の主鎖はほぼ左右の偏りのないラセミ混合物となるとともに、エキシマーに由来する発光は弱まった。種々のハロゲン系溶媒に関して検討したところ、クロロホルム以外に 1,1,2,2-テトラクロロエタン中においても、ピレン由来の強いエキシマー発光と効率的な主鎖らせん不斉誘起が見られた。この蛍光特性変化は目視で識別可能であり、PQX の主鎖不斉らせんを効果的に誘起する溶媒を、簡便かつ高速にスクリーニングできることが分かった。</p> <p>第5章では、PQX の溶媒依存性らせん反転を利用した円偏光発光のキラリティ制御について述べている。(S)-2-メチルブトキシ基を側鎖に有する PQX はクロロホルム中で完全な左巻き構造とるのに対し、1,1,1-トリクロロエタン中では完全な右巻き構造とり、青色 (416 nm) の蛍光発光を示した。円偏光発光スペクトルを測定したところ、クロロホルム中と 1,1,1-トリクロロエタン中で対称なスペクトルを示し、PQX の溶媒依存性らせん反転を利用することで、円偏光発光のキラリティを可逆にスイッチング可能であることを明らかにした。</p> <p>第6章では、PQX に対して 5,8-位にアリール基を有するキノキサリンユニットの導入を行い、その発光挙動と円偏光発光特性の詳細について述べている。5,8-ジアリールキノキサリンを発光ユニットとし、(S)-2-ブトキシメチル基を有するキラルユニットとのランダムコポリマーを合成したところ、アリール基の構造に応じて、蛍光発光波長が青色 (426 nm) から赤橙色 (600 nm) まで変化した。キラルユニットのみからなる PQX は蛍光量子収率が 0.3%であったのに対して、アリール基を導入した PQX は高分子主鎖での蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)に基づいた効率的な発光を示し、3.1–40.7%の蛍光量子収率が得られている。また、PQX の溶媒依存性らせん反転を利用することで、蛍光ユニットに由来する円偏光発光のキラリティを反転可能であることを明らかにした。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ポリ(キノキサリン-2,3-ジイル) (以下 PQX と略する)の主鎖らせん不斉を精密に制御する新たな手法の開発と、キラリティスイッチ型高分子不斉触媒・外部刺激応答型蛍光発光材料の分子骨格としての PQX の利用に関して述べたものであり、得られた成果は次のとおりである。1) キラル側鎖を有する PQX のアルカン溶媒の分子形状に依存したらせん反転について明らかにし、この現象をキラリティスイッチ型不斉触媒へと応用した。2) キラルモノマーとアキラルモノマーの共重合法 (ブロックまたはランダム共重合) に依存した PQX のらせん不斉誘起を明らかにし、これを利用した高選択的不斉触媒の開発を行った。3) キラル側鎖とアキラル側鎖を有する PQX 共重合体に特有の溶媒依存性らせん反転を明らかにするとともに、この現象を利用することで、高分子不斉触媒による光学異性体の高選択的作り分けに成功した。4) 側鎖にピレン構造を有する PQX の溶媒に依存した蛍光特性変化について明らかにした。5) 主鎖のらせん不斉に由来する PQX の円偏光発光特性について検討し、溶媒依存性らせん反転に基づく円偏光発光のキラリティ制御を達成した。6) アリール基を有するキノキサリンモノマーユニットの導入によって PQX の蛍光量子収率の向上と蛍光波長制御を実現し、主鎖らせん不斉の反転を利用した円偏光発光のキラリティスイッチングに成功した。以上、本論文では、PQX の高度な主鎖らせん不斉制御に基づいた新しいキラル機能開拓について論じており、これらの成果は、スイッチング型機能性材料の設計と創製に明確な指針を与えることから、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年2月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。